

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-304095

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 10 M 163/00  
141/08  
141/12

識別記号

庁内整理番号

2115-4H

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月12日

※  
審査請求 未請求 請求項の数 24 (全13頁)

⑮ 発明の名称 低磷低亜鉛潤滑剤

⑯ 特 願 昭63-44058

⑰ 出 願 昭63(1988)2月26日

優先権主張 ⑱ 1987年2月27日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8704683

㉑ 発 明 者 テランス コルクラフ 英国 オックスフォードシャー アービングドン テイタム ロード 23

㉒ 発 明 者 ジョン フレドリック マーシュ 英国 オックスフォードシャー アービングドン キャメロン アベニュー 7

㉓ 出 願 人 エクソン ケミカル パテント インコーポレーテッド アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07036 リンデン イースト リンデン アベニュー

㉔ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外5名  
最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 低磷低亜鉛潤滑剤

2. 特許請求の範囲

(1) 大量の潤滑油、5～500ppmの油溶性形状で存在する添加銅、全硫黄含有量が0.5～2.0重量%となるように添加された1種以上の油溶性硫黄含有化合物および有効量の軸受腐食防止剤を含み、0.05重量%未満の磷および0.01重量%未満の亜鉛を含有することを特徴とする自動車エンジンで使用するクランクケース潤滑組成物。

(2) 該組成物中に添加された銅の量が10～400ppmである請求項1記載の組成物。

(3) 該組成物中に添加された銅の量が10～200ppmである請求項2記載の組成物。

(4) 該組成物中に添加された銅の量が60～200ppmである請求項3記載の組成物。

(5) 銅のC<sub>16</sub>～C<sub>18</sub>脂肪酸、不飽和カルボン酸、分子量200～500のナフテン酸またはアルキル若しくはアルケニル置換ジカルボン酸との

塩、一般式(RR'NCSS)<sub>n</sub>Cu (ここで、nは1または2であり、RおよびR'は同一または異なる炭素原子数1～18のヒドロカルビル基である)で示される油溶性ジチオカルバミン酸銅、スルホン酸銅、銅フェノレートまたは銅アセチルアセトネートとして、上記銅を上記油に配合する上記請求項のいずれか1項に記載の組成物。

(6) 上記油溶性硫黄化合物が、式:(RR'NCSS)<sub>n</sub>M (ここでR、R'およびnは請求項5で定義した通りであり、Mは適当な金属を表す)で示されるジチオカルバメートまたはメルカプチド、硫化不飽和有機化合物、スルフィド、チオエーテル、チオフェノール、チオキサンテート、硫化エステル、チオエステル、チオアミド、チアゾールまたはチアジアゾールである上記請求項のいずれかに記載の組成物。

(7) 上記油溶性硫黄化合物が炭素原子数2～12のジアルキルジチオカルバメートである請求項6に記載の組成物。

(8) 全硫黄を0.5～1.0重量%含み、添加された

## 特開昭63-304095 (2)

- 油溶性硫黄含有化合物としての硫黄を0.1～0.5重量%含む上記請求項のいずれかに記載の組成物。
- (9) 実質的に亜鉛を含まない上記請求項のいずれかに記載の組成物。
- (10) 0.5～3重量%の硫化エステルを含む請求項6記載の組成物。
- (11) 上記軸受腐食防止剤が次式：  
 $B(OR)_2$ または $(RO)_2B-O-B(OR)_2$ 、 $(ROBO)_2$ 、  
 または $(RO)_2BO-R'-OB(OR)_2$ （ここで、Rは置換または未置換のアルキル、アリールまたはアラルキル基を表し、もしくは2つのRが一緒に置換または未置換アルキレン基を形成し、R'は置換または未置換アルキレン基である）で示されるポレートエステル1種以上および／または炭素原子数5～50のチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体またはポリマーを含む上記請求項のいずれかに記載の組成物。
- (12) 0.01～1.0重量%の磷酸エステルを含む請求項11記載の組成物。

のカルシウムおよび／またはマグネシウムを含む請求項18に記載の組成物。

- (20) 更に1種以上の防錆剤、流動点降下剤、付随的酸化防止剤および粘度指数向上剤を含む上記請求項のいずれかに記載の組成物。
- (21) (i) 0.1重量%未満の燐および0.1重量%未満の亜鉛；  
 (ii) 1～50重量%の油溶性硫黄含有化合物；  
 (iii) 0.005～2重量%の銅；  
 (iv) 0.1～2.0重量%の軸受腐食防止剤；および  
 (v) 0～60重量%の無灰分分散剤および／または0～40重量%の高分子粘度指数向上用分散剤を含む油溶液からなる濃厚物。
- (22) 更に、0.01～8重量%のカルシウムおよび／またはマグネシウムを含む請求項21記載の濃厚物。
- (23) 油溶性硫黄含有化合物、軸受腐食防止剤、および無灰分分散剤および／またはポリマー粘度

- (13) 該磷酸エステルがトリス（エトキシエチル）オルト磷酸エステルまたはブタン-1，3-ジオールの二磷酸エステルである請求項11または12記載の組成物。
- (14) 0.01～1.0重量%の2，5-ビス（4-ニルジチオ）-1，3，4-チアジアゾールを含む請求項11記載の組成物。
- (15) 0.005重量%未満の燐を含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。
- (16) 実質的に燐を含まない上記請求項15記載の組成物。
- (17) 更に（A）1～1.0重量%の無灰分分散剤および／または（B）0.3～1.0重量%の窒素またはエステル含有高分子粘度指数向上剤を含む上記請求項のいずれかに記載の組成物。
- (18) 2～8,000ppmのカルシウムおよび／またはマグネシウムを含む上記請求項のいずれかに記載の組成物。
- (19) 塩基性カルシウムおよび／またはマグネシウムスルホネートとして、500～5,000ppm

指数向上用分散剤およびカルシウムおよび／またはマグネシウム含有洗浄剤を含有する、亜鉛を含まず、かつ燐を含まない潤滑組成物における酸化防止剤としての油溶性銅の利用。

- (24) 酸化、腐食および摩耗を制御し、かつ少なくともAPIエンジンサービスカテゴリーのSFおよび／またはCDの特性基準を満たすために、0.05重量%未満の燐および0.01重量%の亜鉛を含む自動車エンジン用のクランクケース潤滑組成物中での、5～500ppmの油溶性形状で存在する添加銅、0.5～2.0重量%の全硫黄および軸受腐食防止剤の使用。

## 特開昭63-304095 (3)

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は燐および亜鉛を低含有率で含むかあるいはこれらを含まない潤滑組成物、特に自動車クラクション潤滑剤に関するものである。

## (従来の技術)

一般に、有害な作用のために、潤滑剤中の燐の量を減じようとの要求があり、燐は放出物制御用の接触転化器で一般に触媒で用いられている。燐濃度は典型的には0.1%程度であったが、燐濃度を0.05重量%以下あるいはこれを完全に除去することが次第に要求されるようになってきた。しかしながら、亜鉛ジアルキルジチオホスフェート(ZDDP)およびその他の燐含有添加剤が耐摩耗性および/または酸化防止添加剤として広く使用されており、しかもこれらの成分を単に減少もしくは除いてしまうと、低いエンジン特性の潤滑剤となってしまう。

本発明は燐および亜鉛の量が少いあるいはこれらを全く含まない潤滑組成物および濃厚物を提

供するものであり、これらは硫黄、銅および軸受腐食防止剤を含み、これら組成物は顕著なエンジン性能を与えることがわかった。

米国特許第2,356,661号は油溶性有機化合物としての銅、例えばジアルキルジチオカルバミン酸銅などを50~1,000ppm含み、かつ油中の全硫黄0.1~0.5重量%と共に燐含有化合物を含む潤滑油を扱っており、ここで該硫黄はチオカルバメートなどの油溶性硫黄化合物として与えられる。

米国特許第2,343,756号は、潤滑油に、硫黄化合物と共に燐含有銅錯体を含有する銅化合物を添加することを開示している。ここに開示の硫黄の量は0.1~0.5重量%であり、硫黄が0.5重量%を越えると有害である可能性があるとしている。米国特許第2,552,580号において、チオ燐酸第一銅は潤滑組成物中に比較的高濃度で含まれ、該油中で高い燐濃度を与える。米国特許第3,346,493号では、様々な金属含有重合体アミン-金属試薬が潤滑組成物における洗浄剤として用いられている。一例において、潤滑剤は、特にアクリル化窒

素化合物の銅塩、ヘキセン酸化物と反応したZDDPとして0.075%の燐、およびタル油酸の硫化メチルエステルを含むものとして記載されている。その他の銅含有潤滑剤はより多くの燐を含むかあるいは硫黄を全く含まないものである。米国特許第4,122,033号は、アミン類、セレナイド類、ホスフィン類またはホスファイト類と共に用いられる酸化防止性安定化剤としてあらゆる群の遷移金属化合物を開示し、これらは潤滑剤用添加剤を含む様々な用途で使用できるとしている。上記文献のいずれも、現代の潤滑剤に対する諸要件を十分に満足する完全に処方された潤滑剤を開示しておらず、かついずれも耐摩耗性、酸化防止性および腐食防止性を維持しつつ、燐濃度を減じることが特定の意図していない。

欧州特許第24,146号は、無灰分分散剤および/または重合体粘度指数向上性分散剤およびジチオカルバメートの形状であってもよい銅を含む潤滑剤組成物を開示しているか、ここは0.01~0.5重量%の亜鉛および0.01~0.5重量%の燐の存

在を必要としている。チアジアゾールポリスルフィドは任意的な成分である。

米国特許第4,330,420号は、ジアルキルジフェニルアミンと硫化ポリオレフィンとの混合物を用いてZDDPの量の減少分を補償して、燐含有率を減じた(たたしわずかに0.05%Pである)油を開示している。銅またはチアジアゾールポリスルフィドの使用については何等記載していない。

欧州特許第89,844号は、4,4'-メチレン-(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)とtri-Sec-C<sub>4</sub>-アルキルオルト燐酸エステルとの反応生成物およびこれを潤滑剤で使用して、0.05~0.11重量%PとなるまでZDDPの量を減少できることを開示している。

米国特許第4,490,265号は、燐酸含有複素環化合物(銅塩を含む金属塩の形状であってもよい)、チウジアゾールポリスルフィド類、テレフタル酸および酸化防止剤としてビス(ジチオベンジル)金属誘導体(ここで金属は特に銅であり得る)または硫黄で架橋されたビスヒンダードフェノール

## 特開昭63-304095 (4)

を含む潤滑油を開示している。燐を減少もしくは排除することが望ましいことについては何も記載しておらず、かつすべての潤滑剤の例は0.05重量%のPを含んでいる。米国特許第4,623,474号は同様な開示を含んでいる。米国特許第4,627,930号も銅塩であってもよくかつ硫化されていてもよい燐素含有複素環化合物を開示している。チアジアゾールポリスルフィド類および銅カルボキシレートも記載されている。これらの燐素含有複素環化合物は燐を含まないものとして記載されているが、0.05重量%未満のPを含む完全な処方としての油の開示はみられない。米国特許第4,629,580号は同様な記載を含む。米国特許第4,629,579号は、ZDDPを含まないものも包含する潤滑油および組成物用の極圧添加剤(extreme pressure)、耐摩耗性および摩擦減少添加剤として使用するための燐素および金属-燐素誘導体を開示している。しかし、硫黄および銅と共に、燐を少量またはまったく含まない組成物を開示している。

低含有率で燐を含み、あるいはこれを全く含ま

ない、かつ銅を全く含まない潤滑組成物が国際出願第8,604,601号、同第8,604,602号および同第8,606,092号に記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、現代の油に対する、低いあるいは零の亜鉛および燐含有率という要件に適しおよび大量のおよび/または高価な形状の酸化防止剤を必要としない、耐摩耗性、腐食防止性かつ酸化防止性能をもつ潤滑剤を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明で自動車クランクケース潤滑油に関連して使用する“現代の油”なる用語は、主な工業国におけるクランクケース潤滑油に対する一般的な要件を満たし得る油をいうものとする。高性能エンジン、オイル交換までに要するより長い期間をもたらす長寿命およびより高い動作温度すべては、潤滑油に必要とされる高い性能に寄与する。本発明は、特に自動車用潤滑油に関り、これはサービスステーション油に対するSF APIエンジンサービスカテゴリ(Engine Service Category)

の要求および/または協同でAPI、SAEおよびASTMにより設定されたコマーシャルオイル(Commercial Oils: ディーゼルエンジン)用のCD/APIエンジンサービスカテゴリのCD要求を満足かつこれを越えることを可能とする。

一局面では、本発明は、多量の潤滑油、5~500ppm(重量)の油溶性のものとして存在する添加銅、組成物が好ましくは0.5~2.0重量%の、より好ましくは0.5~1.0重量%の全硫黄となるように添加された1種以上の油溶性硫黄含有化合物、および有効量の軸受腐食防止剤を含み、0.05重量%未満の燐および0.01重量%の亜鉛を含み、好ましくは実質的に燐を含まずかつ亜鉛を含まない潤滑組成物を提供する。

本発明の特に好ましい態様では、該潤滑組成物は、更に1種以上の無灰分分散剤および/または1種以上の粘度指数向上性分散剤および/または耐酸並びに防錆剤として機能する高塩基(overbased)カルシウムまたはマグネシウムスルホネートまたはフェナートなどの1種以上の高塩基添加剤をも

含む。

本発明における銅の使用は、現代の油の諸要求を満たす性能の低燐油を、経済的にかつ良好に酸化を制御して得ることを可能とする。この酸化は、自動車のエンジン内で、摩耗または腐食により該油中に蓄積された金属により触媒作用を受け、鉄が特に酸化触媒となる。不当に低濃度の銅の下では、いくつかの用途において酸化防止作用が不十分となる可能性がある。著しく高い銅濃度下では、該油の灰分量が大きく、軸受腐食の高い傾向が観測される。この組成物中に添加される銅の量は一般に10~400ppm、典型的には10~300ppm、好ましくは10~200ppm、例えば60~200ppmである。

少量の油溶性銅化合物と、極少量のあるいは零の燐とを含む本発明の組成物の、現代のエンジンテストの厳格な要求を十分に満たす酸化防止性および耐摩耗性は驚くべきものである。銅は多くの状況において酸化促進剤または酸化触媒として作用することが知られており、かつこれと密接に関

## 特開昭63-304095 (5)

連する金属、例えばコバルトおよびクロムは有効な潤滑剤の酸化防止剤ではない。欧州特許第24,146号は夫々少なくとも0.01重量%の銅および亜鉛の存在を教示している。

また、亜鉛および他の金属化合物、例えばカルシウムまたはマグネシウム高塩基性添加剤（これらは固有の酸化活性をもつ）を含む組成物において有効に機能することも驚くべきことである。

本発明において、酸化防止剤として使用する銅化合物は、潤滑剤に適したものとして欧州特許第24,146号に記載されているものから（但し、これら銅化合物が実質的に燐を含まないことを条件とする）選択することができる。

かくして、銅は合成または天然カルボン酸の油溶性銅塩として油中に配合できる。適当なカルボン酸の例は炭素原子数10～18の脂肪酸、例えばステアリン酸またはパルミチン酸；不飽和酸、例えばオレイン酸；分岐カルボン酸、例えば分子量200～500のナフテン酸、ネオデカン酸または2-エチルヘキサノ酸；およびアルキルまた

はアルケニル置換ジカルボン酸、例えばポリアルケン置換コハク酸（オクタデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸およびポリイソブテンコハク酸など）などである。

銅は一般式： $(RR'NCSS)nCu$ （ここでnは1または2であり、RおよびR'は同一または異なる、炭素原子数1～18、好ましくは2～12のヒドロカルビル基、例えばアルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、アルカリルおよびシクロアルキル基である）で示される油溶性のジチオカルバミン酸銅として該油に配合できる。その他の銅および硫黄含有化合物、例えば銅メルカプチド類、ジスルフィド類およびチオキサンテートなどは、本発明で使用するのに適したものである。銅スルホネート、フェノラートおよびアセチルアセトネートも使用できる。

また、銅は、最終的な潤滑剤組成物中で油溶性化合物として存在する限り、該油中で油不溶性のものとして導入することもできる。\*添加銅（added copper）\*なる用語は、使用中に、例えば

銅含有成分の摩耗または腐食により油中に銅が蓄積される結果として油中に存在する銅を除くことを意図する。

本発明の潤滑組成物は油溶性の添加硫黄化合物を含む。このような硫黄化合物の一つの好ましい群はジチオカルバメート類、好ましくは式：

$(RR'NCSS)nM$ （但し、R、R'およびnは上記定義通りであり、Mは適当な金属、例えばモリブデンまたは（上記のように）銅あるいは場合により置換ヒドロカルビル基を表す）で示されるものである。好ましいジチオカルバメート類はジアルキルジチオカルバメート類、好ましくは炭素原子数2～12の、例えばジアミルジチオカルバメート類である。

硫黄もメルカプチド、特に脂肪族メルカプタンのメルカプチド類（上記のように銅メルカプチド類を含む）、硫化オレフィン類を包含する硫化不飽和有機化合物（例えば、米国特許第4,119,549号、同第4,119,550号、同第4,191,659号および同第4,147,640号参照）、硫化ディールスーアルダ

-付加生成物（例えば、米国特許第3,632,566号、同第3,498,915号およびUS-E-第27,331号参照）および特に硫化不飽和アルコール類並びにエステル類、例えばマッコウ鯨油代用品、ジーおよびポリスルフィドを含むスルフィド類、チオエーテル類、チオフェノール類、チオキサンテート類（上記の如く銅チオキサンテート類を含む）、硫化エステル類、チオエステル類、チオアミド類、チアゾール類、例えばベンゾチアゾール類、および特にメルカプトベンゾチアゾール類、並びにチアジアゾール類として導入できる。

無機潤滑油は硫黄を含むが、合成油は硫黄を含まないものであり得、従って硫黄含有化合物として添加される硫黄の量は基本原料および潤滑組成物中の他の成分の硫黄含有率に応じて変化する。より好ましくは硫黄含量を0.5～1.0重量%なる全硫黄となるようにする。本発明の潤滑組成物は、有利には、0.5～0.7重量%の全S、および最も好ましくは油溶性の添加硫黄含有化合物（好ましくは硫化エステルとして）として0.1～0.5重量

## 特開昭63-304095(6)

%のSを含む。

軸受腐食防止剤は、軸受例えばCu/Pb軸受（ここで銅汚染および高い重量損失などの作用をこうむる恐れがある）に及ぼされる腐食作用を阻害するのに有効な腐食防止剤である。このような添加剤はこの油の耐摩耗性能を増進することがわかっている。好ましい軸受腐食防止剤は硼酸エステル類、例えば $B(OR)_3$ 、 $(RO)_2B-O-B(OR)_2$ または $(ROBO)_2$ 、 $(RO)_2BOR'OB(OR)_2$ およびその混合物（但し、Rは置換または未置換アルキル、アリールまたはアラールキル基であるか、あるいは2個のRが一緒に置換または未置換のアルキレン基を形成し、R'は置換または未置換アルキレン基である）であり、これらの物質は、例えばアルコール（例えばアルコキシアルカノール類：米国特許第4,440,656号におけるような短鎖アルカノール類および長鎖アルコール類両者並びにポリエーテルアルカノール類）；モノー、ジーおよびトリヒドロキシアルカノール類（例えば、2-エチルヘキサノール、2-エチルヘキサン-1, 3-

ジオール、ブタン-1, 2-ジオール、ブタン-1, 3-ジオール、グリセロールおよび米国特許第2,866,811号記載の脂環式ポリオール類；ヒドロキシエステル類（例えば、グリセリルモノオレエート）；例えばオレイン酸とトリス（ヒドロキシメチル）-アミノメタンとから誘導されるオキサゾリン類；エポキシド類とメルカプタン類、例えば1-ドデシルメルカプトエタノールとの反応により得ることのできるような硫黄含有アルコール類；アルカノールアミン類、例えばトリエタノールアミンおよびトリイソプロパノールアミン、一級アミン（例えばオレイルアミン）または二級アミンとエチレンまたはプロピレンオキシドとの反応により得られるヒドロキシアミン類などのアミノアルコール類および米国特許第4,406,802号に記載の化合物などから誘導できる。好ましいアルコールは2-メチルペンタン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 2-ジオール、ブタン-1, 3-ジオールおよび同様な1, 2-および1, 3-ジオール並びにエトキシエタノールである。

好ましい一局面において、本発明は0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の硼酸エステル、特にアルコキシアルカノールまたはポリエーテルアルカノールのエステル、例えばトリス（エトキシエチル）オルト硼酸エステルまたはメタ硼酸エステル、もしくはブタン-1, 3-ジオールなどのジオールの二硼酸エステルを含む。

また、軸受腐食防止剤はチアジアゾールメルカプタン、特に炭素原子数5~50のチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体またはポリマーである。好ましい物質は1, 3, 4-チアジアゾールポリスルフィドの誘導体、例えば米国特許第2,719,125号、同第2,719,126号および同第3,087,932号に記載されているものである。特に好ましいものは2, 5-ビス（1-オクタジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール（アモコ(Amoco) 150なる商標の下で市販品として入手できる）または2, 5-ビス（ノニルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール（アモコ(Amoco) 158なる商標の下で市販されている）化合物である。同様

に適した他の物質は米国特許第3,821,236号、同第3,904,537号、同第4,097,387号、同第4,107,059号、同第4,136,043号、同第4,188,299号および同第4,193,882号に記載されている。チアジアゾールメルカプタン類の誘導体、例えばエステル類、ハロゲン化カルボン酸との縮合生成物、アルデヒド類およびアミン類、アルコール類またはメルカプタン類との反応生成物、アミン塩、ジチオカルバメート類、無灰分分散剤との反応生成物（例えば米国特許第4,140,643号および同第4,136,043号参照）およびハロゲン化硫黄およびオレフィンとの反応生成物なども使用できる。

これら物質は、潤滑組成物基準で、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5.0重量%の量で存在する。

この潤滑組成物は、少量の、即ち0.05重量%未満、好ましくは0.01重量%未満、より好ましくは0.005重量%未満の燐を含むことができるが、より好ましくはこの潤滑組成物は実質的に燐を含まない。

## 特開昭63-304095(7)

好ましい局面では、本発明の潤滑組成物は、更に以下の成分を含む。

- (A) 1～10重量%の無灰分分散性化合物。これは無灰分窒素またはエステル含有分散性化合物であって、好ましくは
- (i) 長鎖炭化水素置換モノーおよびジカルボン酸またはその無水物の油溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリンおよびエステルまたはこれらの混合物；
- (ii) 直接結合したポリアミンを有する、長鎖脂肪族炭化水素；および
- (iii) 1モルの長鎖炭化水素置換フェノールと、1～2.5モルのホルムアルデヒドおよび0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンなる比率でこれらを縮合することにより形成されるマンニッヒ縮合生成物、但し該長鎖炭化水素基は $C_8 \sim C_{20}$ モノオレフィンのポリマーであり、該ポリマーは分子量700～5,000を有する；
- から選ばれる化合物である。および/または

- (B) 0.3～10重量%の窒素またはエステル含有重合体粘度指数向上性分散剤。これには以下のものが包含される。

- (a) ビニルアルコールの $C_8 \sim C_{20}$ 不飽和エステル、または $C_8 \sim C_{20}$ 不飽和モノーまたはジカルボン酸と、炭素原子数4～20の不飽和窒素含有モノーとのポリマー；
- (b) アミン、ヒドロキシルアミンまたはアルコールで中和された、不飽和 $C_8 \sim C_{20}$ モノーまたはジカルボン酸と $C_8 \sim C_{20}$ オレフィンとのポリマー；および
- (c) エチレンと $C_8 \sim C_{20}$ オレフィンとのポリマーを、更に $C_8 \sim C_{20}$ 不飽和窒素含有モノマーをグラフトするか、あるいは該ポリマーの主鎖に不飽和酸をグラフトし、次いでカルボキシル基をアミン、ヒドロキシルアミンまたはアルコールと反応させて得られるポリマー。

この窒素含有分散剤添加物はクランクケースモータオイル用のスラッジ分散剤として当分野で公

知のものである。これについては、例えば米国特許第3,275,554号、同第3,565,804号、同第3,442,808号、英国特許第983,040号およびB E-A第658,236号参照。

最も一般的に用いられる分散剤はアルケニルコハク酸無水物、例えばポリイソブチニルコハク酸無水物と、米国特許第3,202,678号、同第3,154,560号、同第3,172,892号、同第3,624,195号、同第3,024,237号、同第3,219,666号、同第3,216,936号およびB E-A第662,875号に記載されているアミンとを反応させることにより形成されるものである。

また、無灰分分散剤は長鎖炭化水素置換カルボン酸と、ヒドロキシ化合物、例えば一価および多価アルコールまたは芳香族化合物、例えばフェノールおよびナフトールとから誘導されるエステルであってもよく、好ましくは例えば米国特許第3,522,179号参照。

上記長鎖炭化水素置換カルボン酸のいずれかと反応して分散剤を形成できるヒドロキシルアミン

は、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、p-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-アニリン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、N-( $\beta$ -ヒドロキシプロピル)-N'-( $\beta$ -アミノエチル)-ピペラジン、トリス(ヒドロキシメチル)-アミノメタン(またトリスメチロールアミノメタンとしても知られる)、2-アミノ-1-ブタノール、エタノールアミン、 $\beta$ -( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)-エチルアミン、などを含む。これらのおよび類似のアミンの混合物も使用できる。

好ましい分散剤はポリイソブチニルコハク酸無水物と、ポリエチレンアミン、例えばテトラエチレンペンタミン、ポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンアミン、例えばポリオキシプロピレンジアミン、トリスメチロールアミノメタンおよびペンタエリスリトール並びにこれらの組合

## 特開昭63-304095(8)

せとから誘導されるものである。一つの特に好ましい分散剤の組合せは(A) ポリイソブテニルコハク酸無水物と、(B) ヒドロキシル化合物例えばペンタエリスリトール、(C) ポリオキシアルキレンポリアミン例えばポリオキシプロピレンジアミン、および(D) ポリアルキレンポリアミン例えばポリエチレンジアミンおよびテトラエチレンペンタミンとの組合せを含み、約0.01~約4当量の(B)および(D) および約0.01~約2当量の(C)を、一当量の(A)につき使用する(米国特許第3,894,763号に記載されている)。もう一つの好ましい分散剤の組合せは(A) ポリイソブテニルコハク酸無水物と、(B) ポリアルキレンポリアミン例えばテトラエチレンペンタミンおよび(C) 多価アルコールまたはポリヒドロキシ置換脂肪族第一アミン例えばペンタエリスリトールまたはトリスメチロールアミノメタンの組合せである(米国特許第3,632,511号参照)。

アルケニルコハク酸ポリアミン型分散剤は更に硼素化合物、例えば酸化硼素、ハロゲン化硼素、

硼素酸および硼素酸のエステルによって、アシル化硼素化合物1モルにつき硼素0.1~10原子なる割合を与えるような量で変性できる。これについては一般的に米国特許第3,087,936号および同第3,254,025号に教示されている。これら分散剤の混合物も使用でき、例えば米国特許第4,113,639号に記載されている。

この油は1.0~10重量%、より好ましくは2.0~7.0重量%のこれら分散剤を含むことができる。

分散剤(dispersancy)は0.3~10%の重合体粘度指数向上性分散剤、例えばアルキルメタクリレートとN-ビニルピロリドンまたはジメチルアミノアルキルメタクリレートとのコポリマー、アルキルフマレート-ビニルアセテートN-ビニルピロリドンコポリマー、活性モノマー例えばマレイニク酸無水物で後グラフト化したエチレン-プロピレン共重合体(これは更にアルコールまたはアルキレンポリアミンと反応させることができる; 米国特許第4,149,984号参照); 後にアルコール

およびアミンと反応させたスチレン/無水マレイニク酸ポリマー、米国特許第3,702,300号に記載のようなアクリレートポリマーのエトキシ化誘導体などによって与えられる。

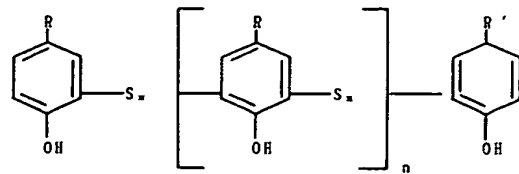
マグネシウムおよび/またはカルシウム含有添加剤は、しばしば単独であるいは他のアルカリまたはアルカリ土類金属添加剤、例えばナトリウムを含む添加剤などと組合せて潤滑組成物中に含まれる。これらは、例えばスルホン酸、アルキルフェノール、スルホン化アルキルフェノール、アルキルサリチレート、ナフテネートおよび他の油溶性モノ-およびジ-カルボン酸の金属塩として存在し得る。

高塩基性アルカリ土類金属アルカールスルホネートは一般に公知であり、例えば米国特許第3,150,088号および同第3,150,089号に記載されている。本発明の目的にとって、好ましいアルカリ土類金属スルホネートは、全塩基数(total base number (TBN); ASTM D 2896の手法に従って測定)300~400のマグネシウムアルキル

芳香族スルホネートである。

多価金属アルキルサリチレートおよびナフテネート物質も含むことができ、これらは例えばメチレンおよび硫黄で架橋した物質であって、アルキル置換サリチル酸またはナフテン酸あるいはこれらの一方もしくは両者とアルキル置換フェノールとの混合物から容易に誘導される。塩基性硫黄サリチレートおよびその調製法は米国特許第3,595,791号に示されている。

この硫黄金属フェノラートは“フェノールサルファイドの金属塩”と考えることができ、従って中性であれ塩基性であれ、以下の一般式で代表される化合物の金属塩といえることができる:



(ここでxは1または2、nは0、1または2で



## 特開昭63-304095(9)

ある) 或るいはこのような化合物の重合体であるということができ、この場合Rはアルキル基であり、nおよびxは1~4の整数であり、基Rの全てにおける平均炭素原子数は少なくとも約9であり、それによって油中での十分な溶解度が保証される。各R基は夫々5~40、好ましくは8~20個の炭素原子を含むことができる。該金属塩はアルキルフェノールサルファイドと、十分な量の金属含有物質とを反応させて、得られる硫化金属フェノラートに所定のアルカリ度を付与することにより調製される。

この硫化アルキルフェノールは、酸化物、水酸化物および錯体を含む金属含有物質と、該フェノールを中和するのに十分な量で反応させることにより転化され、かつ必要ならば該生成物を当分野で周知の手法により所定のアルカリ度となるように高塩基化される。好ましい方法は金属のグリコールエーテル溶液を用いた中和反応である。

上記した如きマグネシウムおよびカルシウム含有添加剤は、他の点では有利であるものの、潤滑

油が酸化される傾向を高める恐れがある。これは高塩基性スルホネートの場合特に顕著である。

好ましい態様によれば、本発明は従って2~8,000ppmのカルシウムおよびまたはマグネシウムをも含むクランクケース潤滑組成物を提供する。

マグネシウムおよび/またはカルシウムは一般にスルホネートおよびフェノラートなどの塩基性または中性洗浄剤として存在し、かつ好ましい添加剤は塩基性マグネシウムまたはカルシウムスルホネートである。好ましくは、この油は500~5,000ppmの、該添加物からのカルシウムおよび/またはマグネシウムを含んでいる。

本発明のこれら組成物は、これに代るものとしてあるいはこれに加えて、他の同様な金属含有洗浄剤添加物、例えばバリウム、ナトリウム、カリウムもしくはリチウムを含む添加物を含むことができる。

この潤滑組成物で用いる潤滑油は無機潤滑油または合成潤滑油もしくはこれらの混合物であって

よい。適当な合成油はジエステル油、例えばジ(2-エチルヘキシル)-セバケート、アゼレートおよびアジベート；複合エステル油、例えばジカルボン酸、グリコールおよび一塩基性酸または一価アルコールのいずれかから形成できる油；シリコン油；スルフィドエステル類；有機カーボネート類；炭化水素油；および当分野で公知の他の合成油を含む。本発明は、特に無機潤滑油で用いるのに通しており、一般に使用されているものよりも耐酸化性に劣る塩基性原料油の使用を可能にするという付随的な利点をもっている。

本発明の潤滑組成物は他の伝統的な潤滑添加剤を含むことができるか、もしくは通常含有している。但し、該添加剤は実質的に亜鉛を含まず、かつ燐を含まないことを条件とし、これらは、例えばオレイン酸およびその誘導体、例えばN-オレイルザルコシン、並びにオレイン酸ダイマーおよびトライマー、レシチン、ソルビタンモノオレート、ドデシルコハク酸無水物またはエトキシ化アルキルフェノールなどの防錆剤；ビニルアセ

テートとヤシ油アルコールのフマル酸エステルとのコポリマーなどの流動点降下剤；およびオレフィンコポリマーまたはポリメタクリレートなどの粘度指数向上剤などである。

銅を含まない油では、亜鉛ジアルキルジチオホスフェートに加えて他の酸化防止剤を加えることがしばしば必要となり、これによって該油の酸化に対する安定性が改善される。これらの補助的な酸化防止剤は、特に主原料が低い酸化安定性を示す場合に添加され、一般にこの補助的な酸化防止剤は0.1~1.5重量%なる量で該油に添加される。使用する補助酸化防止剤としては、フェノール類、ヒンダードフェノール類、ビスフェノール類および硫化フェノール類、カテコール、アルキル化カテコール類および硫化アルキルカテコール類、ジフェニルアミンおよびアルキルジフェニルアミン類並びにフェニル-1-ナフチルアミンおよびそのアルキル化誘導体などが挙げられる。

少量の銅が含まれる場合には、一般にこれら補助酸化防止剤の使用は不要である。しかしながら、

## 特開昭63-304095 (10)

補助酸化防止剤の使用は依然として本発明の範囲内にあり、特にこれらの補助酸化防止剤の存在が有利であるような著しく苛酷な条件下で動作する油に対して使用される。但し、これによって磷が実質的に導入されないことを条件とする。

潤滑油用の添加剤は、一般に多量の潤滑油に配合するための、油中の濃厚物として供給される。従って、本発明は以下の成分を含む油溶液を含む濃厚物（液）を提供する：

- (i) 0.1重量%未満の燐および0.1重量%未満の亜鉛；
  - (ii) 1～50重量%の油溶性硫黄含有化合物；
  - (iii) 0.005～2重量%の銅；および
  - (iv) 0.1～20重量%の軸受腐食防止剤；
- および場合により以下の群から選ばれる分散剤：
- (a) 0～60、例えば10～60重量%の無灰分散性化合物；
  - (b) 0～40、例えば3～40%の重合体粘度指数向上性分散剤（但し、通常あらゆる粘度指数向上剤は別途に添加される）。

を含む。

Bは無灰分散剤であって、分子量約950のポリイソブテニル基をもつポレート化ポリイソブテニルサクシニミドの50重量%の油溶液で、1.6重量%のNと0.35重量%のBとを含む。

Cは、TBN400をもつ高塩基化マグネシウムスルホネートの油溶液であって、マグネシウム含量は9.2重量%であり、かつ硫黄含量は1.7重量%である。

DはTBN300の高塩基化カルシウムスルホネートの油溶液であり、カルシウム含量11.9重量%および硫黄含量1.9重量%を有する。

Eは4重量%の銅を含む銅オレエートの油溶液である。

Fはヒンダードメチレンビスフェノール酸化防止剤の30重量%油溶液である。

Gはチバーガイギー(Ciba-Geigy)社からイルガノックス(Irganox) L-57として入手できる、アルキル化ジフェニルアミン酸化防止剤である。

Hは、6重量%の亜鉛と12重量%の硫黄を含

この濃縮物は、また他の添加剤、例えば前に記載した粘度指数向上剤および洗浄剤を含むことができる。特に好ましい濃縮物はマグネシウムおよび/またはカルシウム含有添加剤をも含み、従って本発明は、更に0.1～8重量%のカルシウムおよび/またはマグネシウムをも含む濃縮物をも提供する。

#### (実施例)

以下に実施例を与えるが、これらは本発明のいくつかの局面を更に詳しく示すための例示の目的で与えられるにすぎない。

比較例I～VIおよび実施例1および2

以下の比較例および本発明の実施例において、処方物は以下の第1表に示された添加剤の組合せおよび量で調製され、残部は潤滑組成物に適した希釈油であり、かつ0.3重量%の硫黄を含んでいる。使用した添加剤は以下の通りである。

Aは粘度指数(V. I.)向上性分散性添加剤であって、21%の多官能性エチレン-プロピレンコポリマーを含む油溶液で、0.29重量%のN

む、亜鉛ジアミルジチオカルバメートの50重量%油溶液である。

Jは、5～6重量%の銅素を含む、エトキシエタノールから作られたオルトポレートエステルである。

Kはアモケミカルカンパニー(Amoco Chemical Company)からアモコ(Amoco) 158として市販されている2, 5-ビス(ノニルジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾールであり、33重量%の硫黄を含む。

Lはオレエートとしてモリブデンを12重量%含む油溶液である。

Mはエメリー(Emery)社からエメリー(Emery) 9844として入手できる硫化エステルマッコウクジラ油代用品であり、11.5重量%の硫黄を含む。

これらの処方物を以下の標準テストによりテストした。

○ ASTM STP 315MパートIIによるSeq. III Dエンジンテスト。これにより、最大お

## 特開昭63-304095 (11)

よび平均のカム+リフター摩耗が測定される。  
このテストでの合格は最大摩耗 0.02 mm (0.008  
インチ) またはこれ以下および平均摩耗 0.01  
mm (0.004 インチ) またはこれ以下で達成さ  
れる。

- III Dでの動粘度増加は、64時間内の増加率  
(%) として40℃で測定した。合格は、この  
テストでは、64時間以内の粘度増加が375  
%以下であることがある。

- ASTM STP 509 A PENに基く  
CRC-L-38スクリーナー(Screener)エン  
ジンテスト。このテストでは軸受の重量損失量  
(BWL) が測定される。このテストでの合格  
はBWLが40mg以下であることである。

結果を第2表に示す。これらの結果は本発明が  
潤滑剤において著しく有効であり、該潤滑剤は実  
質的に銅および亜鉛を含まず、優れた酸化防止性、  
耐摩耗性、および軸受腐食防止性をもつことを示  
している。比較例I、IIおよびIIIは、軸受腐食防  
止剤のない場合には、耐摩耗性が不十分であるこ

とを示している。比較例IVは、モリブデン添加剤  
が耐摩耗性を改善しないことを示している。比較  
例Vは、銅酸化防止剤が存在しないと、他の公知  
の酸化防止剤が公知の量で存在しても、性能が不  
十分であることを示している。

本発明の実施例は、処方物の性能が単に個々の  
添加剤の性能の和ではなく、耐摩耗性、酸化防止  
性並びに軸受腐食防止性の点で著しい改良を与え、  
一方で従来の油において使用された市販のものより  
も低濃度の燐を含むことを示している。

第 1 表

実施例No	I	II	III	IV	V	VI	1	2
添加剤 (wt %)								
A	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
B	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
C	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
D	-	-	-	-	-	0.9	-	-
E	0.3	0.3	0.3	0.15	-	0.3	0.3	0.3
F	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-
G	-	-	-	-	0.4	0.4	-	-
H	1.5	2.0	1.0	1.5	1.5	1.5	-	-
J	-	-	-	-	1.0	-	1.0	-
K	-	-	-	-	-	-	-	0.5
L	-	-	-	0.03	-	-	-	-
M	-	-	-	-	-	-	3.0	3.0
添加硫黄含量 (%)	0.51	0.57	0.45	0.51	0.51	0.53	0.67	0.84
銅 含 量 (%)	0.012	0.012	0.012	0.006	0	0.012	0.012	0.012
亜 鉛 含 量 (%)	0.09	0.12	0.06	0.09	0.09	0.09	0	0
燐 含 量 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0
銅 素 含 量 (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01	0.06	0.01
Mg (Ca) (%)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15 (0.11)	0.15	0.15

## 特開昭63-304095 (12)

第 2 表

実施例No	I	II	III	IV	V	VI	1	2
Seq. III D								
最大摩耗 (cm)	0.027F	0.0546F	F*	0.0290F	0.028P	0.33F	0.0056P	0.0013P
平均摩耗 (cm)	0.012F	0.0236F	F*	0.0163F	0.0015P	0.02F	0.0023P	0.0008P
6 4 時間後の粘度								
上 昇 (%)	102P	66P	*	104P	400+/48hrF	65P	-	67P
CRC-L-38								
BWL (mg)	-	88.3F	-	-	-	5P	-	3.3P

P = 合格

F = 不合格

\* = テスト完了されず、4 時間後に不合格となった。

- = テストせず。

濃厚物：上記処方物を与える典型的な濃厚物。

	成分	wt%	%S	%Cu	%B
実施例1	B	33.7			0.12
	C	18.0	0.31		
	E	3.4		0.16	
	J	11.2			0.56
	M	33.7	3.88		
		100.0	4.19	0.16	0.68
実施例2	B	35.7			
	C	19.1	0.32		0.13
	E	3.6		0.14	
	K	5.9	1.95		
	M	35.7	4.09		
		100.0	6.36	0.14	0.13

濃厚物も取扱い性を改善（粘度減少）するため  
に幾分かの希釈油を含んでもよい。

特開昭63-304095 (13)

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号

//(C 10 M 163:00  
159:20  
159:18  
129:26  
135:10  
135:18)  
(C 10 M 141:08  
129:26  
135:10  
135:18)  
(C 10 M 141:12  
139:00  
129:26  
135:10  
135:18)  
C 10 N 10:02  
30:10  
30:12  
40:00

B-8217-4H

⑥発明者 フレドリック アリス 英国 バークシャー ニューバリー グレート ペンウッド  
テア ギブソン ド バークレア ペンウッド ハイッ 64

手続補正書(方式)

63.6.-9

昭和 年 月 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第44058号

2. 発明の名称 低磷低亜鉛潤滑剤

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 エクソン ケミカル パテンツ  
インコーポレーテッド

4. 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号  
電話(代)211-8741

氏 名 (5995) 弁護士 中 村 社

5. 補正命令の日付 昭和63年5月31日

6. 補正の対象 明細書

7. 補正の内容

願書に最初に添付した明細書の浄書・別紙のとおり  
(内容に変更なし)

